

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005016

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-084003  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 0 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 8 4 0 0 3

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社イデアルスター

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	IDEAL0071
【提出日】	平成16年 3月 23日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C01B 31/02
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県仙台市泉区虹の丘4丁目11番地の12
【氏名】	笠間 泰彦
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県仙台市泉区住吉台東5丁目13-18
【氏名】	表 研次
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県黒川郡富谷町成田7-21-13
【氏名】	工藤 昇
【特許出願人】	
【識別番号】	502344178
【氏名又は名称】	株式会社イデアルスター
【代理人】	
【識別番号】	100088096
【弁理士】	
【氏名又は名称】	福森 久夫
【電話番号】	03-3261-0690
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	007467
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0213743

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 2 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 2 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、前記材料膜を構成する籠状分子に少なくとも 1 種類のイオンを内包することを特徴とする材料膜の製造方法。

【請求項 2】

前記プラズマが、少なくとも、前記籠状分子に内包する内包イオンと前記籠状分子に衝突する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 1 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 3】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 2 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 2 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、前記材料膜を構成する筒状分子に少なくとも 1 種類のイオンを内包することを特徴とする材料膜の製造方法。

【請求項 4】

前記プラズマが、少なくとも、前記筒状分子に内包する内包イオンと前記筒状分子に衝突する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 3 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 5】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 1 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 1 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、内包分子ガス形成手段により発生させた内包分子ガスを前記材料膜に噴射し、前記材料膜を構成する筒状分子に前記内包分子を内包することを特徴とする材料膜の製造方法。

【請求項 6】

前記プラズマが、少なくとも、前記筒状分子に衝突する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 5 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 7】

前記プラズマ輸送手段が電磁コイルにより発生させた磁界であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 8】

前記材料膜が  $C_n$  ( $n=60\sim84$ ) で表されるフラーレンであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 9】

前記材料膜がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 10】

前記材料膜が BN ナノチューブであることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 11】

前記衝突イオンの直径が  $3.0\text{ \AA}$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 12】

前記プラズマ形成手段が接触電離プラズマ方式のプラズマ形成手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 13】

前記内包イオンが Li、Na、または、K の正イオンであり、前記衝突イオンが Cs、Fr、また

はフラーレンの正イオンであることを特徴とする請求項 1 2 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 4】

前記プラズマ形成手段が高周波誘導プラズマ方式のプラズマ形成手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 5】

前記内包イオンがFの負イオンであり、前記衝突イオンがCl、Br、I、またはフラーレンの負イオンであることを特徴とする請求項 1 4 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 6】

前記プラズマ形成手段がECRプラズマ方式のプラズマ形成手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 7】

前記内包イオンがNの正イオンであり、前記衝突イオンがCs、Fr、またはフラーレンの正イオンであることを特徴とする請求項 1 6 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 8】

前記内包イオンまたは前記内包分子がTTF、TDAE、TMTSF、Pentacene、Tetracene、Anthracene、TCNQ、F<sub>4</sub>TCNQであることを特徴とする請求項 3 乃至 7、または、請求項 9 乃至 1 1 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 1 9】

前記加速エネルギーが、10eV以上、70eV以下の加速エネルギーであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 8 記載の材料膜の製造方法。

【請求項 2 0】

前記堆積基板上に予め前記材料膜を形成した後に、前記内包イオンを前記材料膜に照射する、または、前記内包分子を前記材料膜に噴射することを特徴とする請求項 1 乃至 1 9 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 2 1】

前記堆積基板上に前記材料膜を形成する工程と同時に、前記内包イオンを前記材料膜に照射する、または、前記内包分子を前記材料膜に噴射することを特徴とする請求項 1 乃至 1 9 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 2 2】

前記堆積基板上に前記材料膜を形成する工程と、前記前記内包イオンを前記材料膜に照射する、または、前記内包分子を前記材料膜に噴射する工程を交互に繰り返すことを特徴とする請求項 1 乃至 1 9 のいずれか 1 項記載の材料膜の製造方法。

【請求項 2 3】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 2 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 2 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、前記材料膜を構成する籠状分子に少なくとも 1 種類のイオンを内包することを特徴とする材料膜の製造装置。

【請求項 2 4】

前記プラズマが、少なくとも、前記籠状分子に内包する内包イオンと前記籠状分子に衝突する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 2 3 記載の材料膜の製造装置。

【請求項 2 5】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 2 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 2 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、前記材料膜を構成する筒状分子に少なくとも 1 種類のイオンを内包することを特徴とする材料膜の製造装置。

【請求項 2 6】

前記プラズマが、少なくとも、前記筒状分子に内包する内包イオンと前記筒状分子に衝突

する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 2 5 記載の材料膜の製造装置。

【請求項 2 7】

真空容器内において、プラズマ形成手段により 1 種類以上のイオンを含むプラズマを発生させ、プラズマ輸送手段により前記プラズマを堆積基板上に輸送し、前記堆積基板に印加したバイアス電圧により前記 1 種類以上のイオンを前記堆積基板上の材料膜に照射し、内包分子ガス形成手段により発生させた内包分子ガスを前記材料膜に噴射し、前記材料膜を構成する筒状分子に前記内包分子を内包することを特徴とする材料膜の製造装置。

【請求項 2 8】

前記プラズマが、少なくとも、前記筒状分子に衝突する衝突イオンから構成されるプラズマであることを特徴とする請求項 2 7 記載の材料膜の製造装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 材料膜の製造方法、及び、材料膜の製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、真空容器内において、フラーレン、カーボンナノチューブ、BNナノチューブなどの材料膜を堆積した堆積基板に注入原子や注入分子を含むプラズマ流、あるいは、蒸気を照射し、内包フラーレン、または、内包ナノチューブなどの材料膜を形成する製造方法、及び、材料膜の製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

【非特許文献1】 プラズマ・核融合学会誌 第75巻第8号 1999年8月  
p.927～933「フラーレンプラズマの性質と応用」

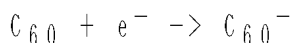
【特許文献1】 特願2004-001362

【0003】

内包フラーレンは、フラーレンとして知られる $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ などの球状炭素分子に、例えば、アルカリ金属などの内包対象原子を内包した、エレクトロニクス、医療などへの応用が期待される材料である。内包フラーレンの製造方法としては、真空容器中で加熱したホットプレートに対しアルカリ金属蒸気を噴射してプラズマを発生させ、さらに、発生したアルカリ金属プラズマ流にフラーレン蒸気を噴射し、プラズマ流の下流に配置した堆積基板に内包フラーレンを堆積させる方法が知られている。

【0004】

蒸発用オーブンで発生させたアルカリ金属ガスを、真空室中で加熱したホットプレート上に噴射すると、接触電離によってアルカリ金属イオンと電子からなるアルカリ金属プラズマが生成する。生成したプラズマは真空室の周囲に配置した電磁コイルにより形成した均一磁場に沿って真空容器内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレートから前記軸方向に沿って流れるプラズマ流となる。プラズマ流の途中に配置したフラーレン昇華用オーブンにより、 $C_{60}$ からなるフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、電子親和力が高い $C_{60}$ にプラズマ流を構成する電子が付着して $C_{60}$ の負イオンが発生する。その結果、アルカリ金属として、例えば、ナトリウムを用いた場合に、



の反応により、プラズマ流はアルカリ金属の正イオン、フラーレンの負イオン、及び残留電子が混在するアルカリ金属・フラーレンプラズマとなる。このようなプラズマ流の下流に堆積基板を配置し、堆積基板に正のバイアス電圧を印加すると、質量の小さいアルカリ金属イオンが減速され、質量の大きいフラーレンイオンが加速されることでアルカリ金属イオンとフラーレンイオンの相互作用が大きくなり、内包化が起こりやすくなる。（フラーレンプラズマ反応方式）（非特許文献1）

【0005】

しかし、従来のフラーレンプラズマ反応方式による内包フラーレンの製造方法では、プラズマ空間中で微細な粒子が衝突することで形成される内包フラーレン粒子を空の堆積基板上に堆積する方式であるため、粒子の衝突確率が十分高くないために、内包フラーレンの形成確率が低いという問題があった。

【0006】

そこで、本発明の発明者は、アルカリ金属プラズマ流の途中で、フラーレン蒸気をプラズマ中に導入しイオン化することでフラーレンイオンを形成するのではなく、堆積基板上に予め空のフラーレンの薄膜を堆積しておき、該フラーレン膜上にアルカリ金属プラズマ流を照射し、該堆積基板を介してフラーレン膜にバイアス電圧を印加することで、プラズマを構成するアルカリ金属イオンに加速エネルギーを与え、アルカリ金属イオンをフラーレン膜に注入する方式を考案し、この技術は特許文献1として出願された。なお、この技術は、出願後、まだ公開されておらず、従って、公知の技術ではない。

#### 【0007】

図9は、上述した本発明の背景技術によるイオン注入装置の断面図である。背景技術によるイオン注入装置は、メインチャンバー201、電磁コイル207、内包原子であるアルカリ金属プラズマ形成手段、堆積基板208、バイアス電圧印加手段210とから構成される。メインチャンバー201は、真空ポンプ213により約 $10^{-4}$ Paの真空度に排気している。アルカリ金属プラズマ形成手段は、加熱フィラメント202、ホットプレート203、アルカリ金属蒸発用オープン204、アルカリ金属蒸気導入管205とから構成されている。蒸発用オープン204で発生させたアルカリ金属蒸気をアルカリ金属蒸気導入管205からホットプレート203上に噴射すると、高温のホットプレートから放出された熱電子がアルカリ金属原子に電離エネルギーを与えるので、アルカリ金属イオンと電子とからなるプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル207により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー201内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート203から堆積基板208に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0008】

イオン注入を行う前に、堆積基板208上に、蒸着法などの方法により、 $C_{60}$ などのフラーレン膜209を堆積した後、プラズマ206をフラーレン膜209に照射する。電磁コイルにより発生させた磁界によりプラズマ206は真空容器であるメインチャンバー内に閉じ込められ、アルカリ金属イオン $A^+$ と電子 $e^-$ は、ラーモア運動と呼ばれる進行方向に垂直な回転運動をしながら、フラーレン膜に向かって移動する。プラズマ中のアルカリ金属イオンは、バイアス電源210により、導電性の堆積基板に印加した負のバイアス電圧が、堆積基板近傍のプラズマ流に作用するので、堆積基板209近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜209を構成するフラーレン分子に注入され、内包フラーレンが形成される。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

図11は、背景技術によるイオン注入装置を用いて、例えば、堆積基板上に蒸着した $C_{60}$ からなる空のフラーレン分子に内包原子であるKイオンを注入して内包フラーレンを形成する場合の粒子の衝突を示す図である。Kイオンは堆積基板に印加された負のバイアス電圧による引力を受け、加速エネルギーを得て堆積基板上のフラーレン分子に向かって運動する(図11(a))。Kイオンとフラーレン分子の衝突により、フラーレン分子のケージが変形するが、Kイオンの質量が比較的小さいために、ケージの変形は大きくはない。また、後述するように、 $C_{60}$ の六員環平均直径は $2.48\text{\AA}$ であり、Kイオンの直径が $2.76\text{\AA}$ であるため、変形が大きく六員環が平均よりも十分大きく開いたフラーレン分子のみにKイオンが内包される。そのため、ほとんど場合、フラーレンにKイオンが衝突しても、フラーレンが少し変形するだけで(図11(b))、Kイオンは内包されずに衝突前と反対方向に運動することになる(図11(c))。

#### 【0010】

内包イオンの大きさは、内包イオンの種類により異なる。アルカリ金属の例で言えば、LiやNaは、イオン直径が小さいので、背景技術によるイオン注入方式による内包確率が高く、比較的大量の内包フラーレンの生成が可能であるが、KやRbなどの大きいイオンを内包させようとしても、十分高い内包確率を得ることができなかった。

#### 【0011】

また、KやRbなどの比較的大きな内包フラーレンの場合、特にイオン注入の加速エネルギーが低いとほとんど内包フラーレンが形成されない。しかし、加速エネルギーが高いと、例えば、Kイオンを $C_{60}$ からなるフラーレン堆積膜に $80\text{eV}$ の加速エネルギーで照射すると、フラーレン堆積膜がスパッターにより破壊、除去される問題があるために、内包フラーレンを形成する加速エネルギーの最適条件が、エネルギーを低くしても高くしても得られないという問題があった。

#### 【課題を解決するための手段】



#### 【0012】

内包原子のイオン（内包イオン）をフラーレンにイオン注入する時に、内包イオンと同じ極性で、直径、及び、質量がより大きいイオン（衝突イオン）を同時にフラーレンに照射することにした。衝突イオンは、直径が大きいいため、フラーレンに内包される確率はきわめて小さいが、質量が大きいいため、衝突の際、フラーレンに十分大きなエネルギーを与えることができ、フラーレンの変形が大きい。六員環が大きく開くために、同時に照射された内包イオンが容易にフラーレンの内部に入ることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

LiやNaなどの比較的直径が小さいイオンだけでなく、KやRbなどのように比較的大きなイオンでも、内包フラーレンの生成効率を向上することが可能になる。

#### 【0014】

また、低い加速エネルギーでイオン注入を行っても、内包フラーレンを十分高い生成効率で形成することができるので、基板上に堆積したフラーレン膜をスパッターで除去することなく効率よく内包フラーレンを形成することができる。例えば、 $C_{60}$ からなるフラーレン膜にKイオンを注入する場合では、フラーレンの正イオンを衝突イオンとして、内包イオンであるKイオンと同時に照射すれば、加速エネルギーが10eVの低いエネルギーでイオン注入を行っても、高い内包フラーレンの形成効率を得られた。

#### 【0015】

衝突イオンとしては、原子をイオン化したイオンだけでなく、フラーレンなどの分子をイオン化したイオンを用いてもよい。分子のほうが、一般的に原子よりも質量が大きいので、フラーレンを変形させる効果は大きい。また、特に、衝突イオンとしてフラーレンを用いると、堆積基板上に堆積したフラーレンに衝突イオンが付着しても、堆積膜と同じフラーレンであるため、堆積膜の不純物となることはなく、内包フラーレン堆積後の分離精製が容易になる。

#### 【0016】

本発明による材料膜の製造方法は、アルカリ金属をフラーレンに内包する場合だけでなく、窒素などのガス原子をフラーレンに内包する場合に適用しても内包フラーレンの生成効率向上に高い効果が得られる。

#### 【0017】

また、内包フラーレンだけでなく、炭素原子から構成されるカーボンナノチューブなどの筒状有機材料膜、あるいは、ボロン原子と窒素原子から構成されるBNナノチューブなどの筒状材料膜に、原子、あるいは、分子を内包した内包ナノチューブを形成する場合にも、本発明による材料膜の製造方法を適用し、内包効率を向上することができる。この場合、内包分子のイオン化が困難な場合には、例えば、衝突イオンをイオン注入法によりナノチューブに衝突させ、内包分子については、ナノチューブの近傍で蒸発させた分子ガスを導入し、蒸着法によりナノチューブの内部に内包することが可能であり、内包効率を向上することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

（本発明の材料膜の製造装置の第一実施例）

図1は、本発明の材料膜の製造装置の第一実施例に係る断面図である。第一実施例は、 $C_{60}$ からなるフラーレン膜にアルカリ金属イオンを注入してアルカリ金属内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。

#### 【0019】

製造装置は、メインチャンバー1、電磁コイル12、アルカリ金属プラズマ形成手段、電子温度制御電極7、フラーレン導入手段、堆積基板13、バイアス電圧印加手段15とから構成される。メインチャンバー1は、真空ポンプ16により約 $10^{-4}$ Paの真空度に排気している。アルカリ金属プラズマ形成手段は、加熱フィラメント2、ホットプレート3、アルカリ金属蒸発用オープン4、アルカリ金属蒸気導入管5とから構成されている。蒸発

用オープン4で発生させたアルカリ金属蒸気をアルカリ金属蒸気導入管5からホットプレート3上に噴射すると、高温のホットプレートから放出された熱電子がアルカリ金属原子に電離エネルギーを与えるので、アルカリ金属イオンと電子とからなるプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル12により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー1内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート3から堆積基板13に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0020】

プラズマ流は、最初に、電子温度制御電極7を通過する。電子温度制御電極7には、電子温度制御電源8により10V以上の正のバイアス電圧が印加されている。電子温度制御電極7は、メッシュ状の導電体からなる電極である。メッシュを構成する導線の間隔は、比較的広い間隔とする。これは、電子温度制御電極7の目的が、プラズマを構成する電子を加速して電子温度を高くするのが目的であるが、メッシュの間隔が狭すぎると、プラズマを構成する正のアルカリ金属イオンが、電極7から斥力を受けてメッシュを通過できなくなるからである。メッシュの間隔は、磁場の強度が例えば0.3Tである場合に、Liイオン、Naイオン、Kイオンのラーモア半径が、それぞれ0.56mm、1.0mm、1.3mmであるため、5mm以上が好ましい。また、電子に10eV以上のエネルギーを効率よく与えるためには、メッシュ間隔は2cm以下が好ましい。メッシュ間隔が、5mm以上、かつ2cm以下であれば、多数の電子に効率よく10eV以上のエネルギーを与え、かつ、アルカリ金属イオンを効率よく通過させることが可能になる。また、メッシュ間隔が比較的広いので、10eV未満のエネルギーを持つ電子も電極7を通過する。

#### 【0021】

次に、プラズマ流は、フラーレン昇華用オープン9、再昇華用円筒10からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒10において、フラーレン昇華用オープン9から昇華した $C_{60}$ などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV以上の高いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子がはじき出され $C_{60}$ の正イオンになる。一方、10eV未満の低いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子が付着して $C_{60}$ の負イオンが発生する。その結果、プラズマ流はアルカリ金属の正イオン、フラーレンの正イオン、フラーレンの負イオン、及び残留電子が混在するプラズマ流11となる。

#### 【0022】

プラズマ流が照射される堆積基板13上には、予め、蒸着法などの方法により、 $C_{60}$ などのフラーレン膜14を堆積している。プラズマ流11をフラーレン膜14に照射し、バイアス電源15により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の正の荷電粒子であるアルカリ金属イオンとフラーレンの正イオンが堆積基板13近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜14を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子にフラーレンの正イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突するアルカリ金属イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。

#### 【0023】

また、プラズマ中のイオンあるいは電子の温度またはエネルギーをラングミュアプローブ17などの測定手段により測定し、測定装置18を介して、バイアス電圧制御装置15により堆積基板に印加するバイアス電圧を制御し、内包フラーレンの生成効率を向上させることが可能である。

#### 【実施例】

#### 【0024】

(フラーレンとイオンの大きさ)

図10は、内包フラーレン、空のフラーレン、及び、イオンの大きさを説明する図であり、代表的な炭素クラスター分子である $Na@C_{60}$ 、 $K@C_{60}$ 、 $C_{60}$ について示してある。図に示すように、 $C_{60}$ の六員環平均直径は2.48Åである。

#### 【0025】

一方、内包イオンの例として、Li、Na、K、Nの正イオンと、Fの負イオンの直径データと、衝突イオンの例として、Cs、Frの正イオン、Cl、Br、Iの負イオンの直径データを示してある。内包イオンと衝突イオンに対し共通の堆積基板にバイアス電圧を印加して加速エネルギーを与えるために、内包イオンと衝突イオンの組み合わせとしては、内包イオンが正イオンであれば、衝突イオンも正イオンにし、内包イオンが負イオンであれば、衝突イオンも負イオンにするのが好ましい。

#### 【0026】

衝突イオンの大きさとしては、 $C_{60}$ の六員環平均直径が $2.48\text{\AA}$ であることから、衝突イオンは材料膜を構成する分子に十分な変形を起こし、かつ、該分子に内包されない大きさであることが必要である。衝突イオンは、原子イオンでも、分子イオンでもよいが、イオン直径については $3.0\text{\AA}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0027】

また、衝突イオンとしては、原子をイオン化した原子イオンだけでなく、フラーレンのような分子をイオン化した分子イオンを使用することも可能である。フラーレンは、上述したように、電子を衝突させてイオン化するとき、電子のエネルギーを制御することにより、正イオンにすることも、負イオンにすることも可能である。具体的には、 $10\text{eV}$ 未満のエネルギーを持つ電子を衝突させて負のフラーレンイオンを形成したり、 $10\text{eV}$ 以上のエネルギーを持つ電子を衝突させて正のフラーレンイオンを形成することが可能である。

#### 【0028】

イオン直径のデータからわかるように、LiやNaなどのようにフラーレンの六員環の平均直径 $2.48\text{\AA}$ に対し比較的小さいイオンの場合は、特に衝突イオンを用いなくても高い効率で内包フラーレンを形成することが可能であるが、K、N、Fのように比較的大きいイオンの場合には、衝突イオンを内包イオンの照射と同時にフラーレン膜に照射することにより、内包フラーレンの形成効率の飛躍的な向上が可能になる。また、LiやNaのように比較的小さいイオンであっても、衝突イオンを内包イオンの照射と同時にフラーレン膜に照射することにより、内包フラーレンの形成効率をさらに向上することが可能である。

#### 【0029】

(フラーレンへのイオン注入)

図12は、本発明の材料膜の製造方法による内包イオン、衝突イオンとフラーレンの衝突を説明する図である。図12(a)において、堆積基板上に形成した $C_{60}$ 分子に衝突イオンである $C_{60}$ の正イオンが衝突する。衝突の瞬間、 $C_{60}$ 分子と $C_{60}$ の正イオンが大きく変形し、 $C_{60}$ の正イオンは $C_{60}$ 分子から離れていく。さらに、Kの正イオンが $C_{60}$ 分子に衝突する(図12(b))。 $C_{60}$ 分子は大きく変形しているので、開口部が大きくなっており、Kの正イオンが容易に $C_{60}$ 分子のケージの中に入り込み、K内包 $C_{60}$ が形成される(図12(c))。

#### 【0030】

(カーボンナノチューブへのイオン注入)

図13は、本発明の材料膜の製造方法による内包分子、衝突イオンとカーボンナノチューブの衝突を説明する図である。図13(a)において、堆積基板上に形成したカーボンナノチューブに衝突イオンである $C_{60}$ の正イオンが衝突する。衝突の瞬間、カーボンナノチューブと $C_{60}$ の正イオンが大きく変形し、 $C_{60}$ の正イオンはカーボンナノチューブから離れていく。さらに、内包分子であるTTFがカーボンナノチューブに衝突する(図13(b))。カーボンナノチューブは大きく変形しているので、開口部が大きくなっており、TTFが容易にカーボンナノチューブの筒状体の中に入り込み、TTF内包カーボンナノチューブが形成される(図13(c))。

#### 【0031】

(本発明の材料膜の製造装置の第二実施例)

図2は、本発明の材料膜の製造装置の第二実施例に係る断面図である。第二実施例は、 $C_{60}$ からなるフラーレン膜に窒素イオンを注入して窒素内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。真空容器21中に窒素ガス導入管23から窒素ガスを導入し、マイクロ波発振器22により前記窒素ガスを構成する粒子を励起するECRプラズマ方式

が知られている。電磁コイル 24、25 によりプラズマを閉じ込めることで、プラズマ中の電子温度を効率的に高め（高電子温度プラズマ）、窒素 1 個からなる  $N^+$  イオンを多く含む ECR プラズマ 27 を発生させることができる。生成した ECR プラズマ 27 は、磁場コイル 31 により形成された均一磁場（ $B = 2 \sim 7 \text{ kG}$ ）に沿って真空容器 21 内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部から堆積基板 32 に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0032】

プラズマ流は、フラーレン昇華用オープン 28、再昇華用円筒 29 からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒 29 において、フラーレン昇華用オープン 28 から昇華した  $C_{60}$  などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV 以上の高いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子がはじき出され  $C_{60}$  の正イオンになる。その結果、プラズマ流は窒素の正イオン、フラーレンの正イオン、及び残留電子が混在するプラズマ流 30 となる。

#### 【0033】

プラズマ流 30 が照射される堆積基板 32 上には、予め、蒸着法などの方法により、 $C_{60}$  などのフラーレン膜 33 を堆積している。プラズマ流 30 をフラーレン膜 33 に照射し、バイアス電源 34 により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の正の荷電粒子である窒素イオンとフラーレンの正イオンが堆積基板 32 近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜 33 を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子にフラーレンの正イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突する窒素イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。

#### 【0034】

（本発明の材料膜の製造装置の第三実施例）

本発明の材料膜の製造方法に用いる衝突イオンは、フラーレンイオンに限定する必要はない。内包イオンと極性の等しい内包イオンよりも直径が大きく、質量も大きいイオンを衝突イオンに用いることも可能である。図 3 は、本発明の材料膜の製造装置の第三実施例に係る断面図である。第三実施例は、 $C_{60}$  からなるフラーレン膜に  $A^+$  で示すアルカリ金属イオンを注入してアルカリ金属内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。衝突イオンとしては、 $M^+$  で示す直径が大きい正イオンを用いている。アルカリ金属の例としては、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  などを用いることが可能である。衝突イオンの例としては、 $Cs^+$ 、 $Rb^+$  などを用いることが可能である。

#### 【0035】

第三実施例に示す製造装置は、メインチャンバー 41、電磁コイル 49、アルカリ金属及び衝突イオンプラズマ形成手段、堆積基板 50、バイアス電圧印加手段 52 とから構成される。メインチャンバー 41 は、真空ポンプ 53 により約  $10^{-4} \text{ Pa}$  の真空度に排気している。アルカリ金属及び衝突イオンプラズマ形成手段は、加熱フィラメント 42、ホットプレート 43、アルカリ金属蒸発用オープン 44、アルカリ金属蒸気導入管 45、衝突原子蒸発用オープン 46、衝突原子ガス導入管 47 とから構成されている。蒸発用オープン 44 で発生させたアルカリ金属蒸気を導入管 45 からホットプレート 43 上に噴射する。同時に、蒸発用オープン 46 で発生させた衝突原子ガスを導入管 47 からホットプレート 43 上に噴射すると、高温のホットプレートから放出された熱電子がアルカリ金属原子、及び、衝突原子に電離エネルギーを与えるので、アルカリ金属イオン、衝突イオン、電子とからなるプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル 49 により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー 41 内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート 43 から堆積基板 50 に向かって流れるプラズマ流 48 となる。

#### 【0036】

プラズマ流が照射される堆積基板 50 上には、予め、蒸着法などの方法により、 $C_{60}$  などのフラーレン膜 51 を堆積している。プラズマ流 48 をフラーレン膜 51 に照射し、バイアス電源 52 により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中

の正の荷電粒子であるアルカリ金属イオンと衝突イオンが堆積基板50近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜51を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子に衝突イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突するアルカリ金属イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。衝突後、衝突イオンは、真空ポンプ53により排気される。

#### 【0037】

(本発明の材料膜の製造装置の第四実施例)

図4は、本発明の材料膜の製造装置の第四実施例に係る断面図である。本発明の第四実施例は、 $C_{60}$ からなるフラーレン膜にハロゲン元素、例えば、フッ素イオンを注入してフッ素内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。図4に示す製造装置は、真空容器61中に $CF_4$ などの原料ガスを導入し、真空室周囲に配置した高周波誘導コイル63に交流電流を流すことにより、前記原料ガスを構成する粒子を励起し、 $CF_3^+$ 、 $F^-$ などのイオンや電子からなるプラズマを発生させる高周波誘導プラズマ方式を用いている。生成したプラズマは磁場コイル69により形成された均一磁場( $B=2\sim7\text{ kG}$ )に沿ってメインチャンバー61内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部からフラーレン膜71を堆積した堆積基板70に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0038】

プラズマ流は、最初に、不要イオン除去用電極64を通過する。不要イオン除去用電極64には、不要イオン除去用電源65により10V未満の正のバイアス電圧が印加されている。不要イオン除去用電極は、メッシュ状の導電体からなる電極である。内包フラーレンの形成に不要な $CF_3^+$ などの正イオンは、不要イオン除去用電極により斥力を受けるため、不要イオン除去用電極を通過できない。不要イオン除去用電極64を通過後、プラズマ流は $F^-$ と電子のみからなるプラズマとなる。

#### 【0039】

次に、プラズマ流は、フラーレン昇華用オープン66、再昇華用円筒67からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒67において、フラーレン昇華用オープン66から昇華した $C_{60}$ などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV未満の低いエネルギーを持つ電子がフラーレンに衝突し、電子親和力の大きい $C_{60}$ が負イオンになる。その結果、プラズマ流はフッ素の負イオン、フラーレンの負イオン、及び残留電子が混在するプラズマ流68となる。

#### 【0040】

プラズマ流68が照射される堆積基板70上には、予め、蒸着法などの方法により、 $C_{60}$ などのフラーレン膜71を堆積している。プラズマ流68をフラーレン膜71に照射し、バイアス電源72により、正のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の負の荷電粒子であるフッ素イオンとフラーレンの負イオンが堆積基板70近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜71を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子にフラーレンの負イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突するフッ素イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。

#### 【0041】

(本発明の材料膜の製造装置の第五実施例)

図5は、本発明の材料膜の製造装置の第五実施例に係る断面図である。本発明の第五実施例は、第四実施例と同様に、 $C_{60}$ からなるフラーレン膜にハロゲン元素、例えば、フッ素イオンを注入してフッ素内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。図5に示す製造装置では、図4に示す製造装置と異なり、真空容器81中に $CFCl_3$ などの原料ガスを導入し、真空室周囲に配置した高周波誘導コイル83に交流電流を流すことにより、前記原料ガスを構成する粒子を励起し、 $CF_3^+$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ などのイオンや電子からなるプラズマを発生させる高周波誘導プラズマ方式を用いている。生成したプラズマは磁場

コイル 87 により形成された均一磁場 ( $B = 2 \sim 7 \text{ kG}$ ) に沿ってメインチャンバー 81 内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部からフラーレン膜 89 を堆積した堆積基板 88 に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0042】

プラズマ流は、最初に、不要イオン除去用電極 84 を通過する。不要イオン除去用電極 84 には、不要イオン除去用電源 85 により 10V 未満の正のバイアス電圧が印加されている。不要イオン除去用電極は、メッシュ状の導電体からなる電極である。内包フラーレンの形成に不要な  $\text{CF}_3^+$  などの正イオンは、不要イオン除去用電極により斥力を受けるため、不要イオン除去用電極を通過できない。不要イオン除去用電極 84 を通過後、プラズマ流は  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、電子などの負イオンのみからなるプラズマ流 86 になる。

#### 【0043】

プラズマ流 86 が照射される堆積基板 88 上には、予め、蒸着法などの方法により、 $\text{C}_{60}$  などのフラーレン膜 89 を堆積している。プラズマ流 86 をフラーレン膜 89 に照射し、バイアス電源 90 により、正のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の負の荷電粒子であるフッ素イオンと塩素イオンが堆積基板 88 近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜 89 を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子に塩素イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突するフッ素イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。

#### 【0044】

(本発明の材料膜の製造装置の第六実施例)

図 6 は、本発明の材料膜の製造装置の第六実施例に係る断面図である。第六実施例は、 $\text{C}_{60}$  からなるフラーレン膜にアルカリ金属イオンを注入してアルカリ金属内包フラーレンを形成する内包フラーレンの製造装置である。本発明の製造装置の第一実施例が、堆積基板上に予め堆積したフラーレン膜に、内包イオン、及び、衝突イオンを照射する製造装置であるのに対し、本発明の製造装置の第六実施例は、堆積基板上にフラーレン膜を堆積するのと同時に内包イオン、衝突イオンを照射する、あるいは、フラーレン膜の堆積プロセスと内包イオン、衝突イオンの照射プロセスを同期させて、フラーレンの薄い層を形成する工程とイオン照射を行う工程を交互に繰り返すことにより内包フラーレンを形成する製造装置である。

#### 【0045】

製造装置は、メインチャンバー 101、電磁コイル 112、アルカリ金属プラズマ形成手段、電子温度制御電極 107、フラーレン導入手段、フラーレン蒸着手段、堆積基板 115、バイアス電圧印加手段 117 とから構成される。メインチャンバー 101 は、真空ポンプ 118 により約  $10^{-4} \text{ Pa}$  の真空度に排気している。アルカリ金属プラズマ形成手段は、加熱フィラメント 102、ホットプレート 103、アルカリ金属蒸発用オープン 104、アルカリ金属蒸気導入管 105 とから構成されている。蒸発用オープン 104 で発生させたアルカリ金属蒸気をアルカリ金属蒸気導入管 105 からホットプレート 103 上に噴射すると、高温のホットプレートから放出された熱電子がアルカリ金属原子に電離エネルギーを与えるので、アルカリ金属イオンと電子とからなるプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル 112 により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー 101 内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート 103 から堆積基板 115 に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0046】

プラズマ流は、最初に、電子温度制御電極 107 を通過する。電子温度制御電極 107 には、電子温度制御電源 108 により 10V 以上の正のバイアス電圧が印加されている。電子温度制御電極 107 は、メッシュ状の導電体からなる電極である。メッシュを構成する導線の間隔は、比較的広い間隔とする。これは、電子温度制御電極 107 の目的が、プラズマを構成する電子を加速して電子温度を高くするのが目的であるが、メッシュの間隔が狭すぎると、プラズマを構成する正のアルカリ金属イオンが、電極 107 から斥力を受け

てメッシュを通過できなくなるからである。メッシュの間隔は、磁場の強度が例えば0.3Tである場合に、Liイオン、Naイオン、Kイオンのラーモア半径が、それぞれ0.56mm、1.0mm、1.3mmであるため、5mm以上が好ましい。また、電子に10eV以上のエネルギーを効率よく与えるためには、メッシュ間隔は2cm以下が好ましい。メッシュ間隔が、5mm以上、かつ2cm以下であれば、多数の電子に効率よく10eV以上のエネルギーを与え、かつ、アルカリ金属イオンを効率よく通過させることが可能になる。また、メッシュ間隔が比較的広いので、10eV未満のエネルギーを持つ電子も電極107を通過する。

#### 【0047】

次に、プラズマ流は、フラーレン昇華用オーブン109、再昇華用円筒110からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒110において、フラーレン昇華用オーブン109から昇華したC<sub>60</sub>などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV以上の高いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子がはじき出されC<sub>60</sub>の正イオンになる。一方、10eV未満の低いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子が付着してC<sub>60</sub>の負イオンが発生する。その結果、プラズマ流はアルカリ金属の正イオン、フラーレンの正イオン、フラーレンの負イオン、及び残留電子が混在するプラズマ流111となる。

#### 【0048】

プラズマ流が照射される堆積基板115の近傍には、フラーレン蒸着手段を配置する。フラーレン蒸着手段は、フラーレン昇華用オーブン113とフラーレンガス導入管114とから構成される。フラーレン昇華用オーブン113によりフラーレンを加熱して昇華させたフラーレンガスをフラーレンガス導入管114から堆積基板115に向かって噴射して、堆積基板115上にフラーレン膜116を形成する。同時に、プラズマ流111をフラーレン膜115に照射し、バイアス電源117により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の正の荷電粒子であるアルカリ金属イオンとフラーレンの正イオンが堆積基板115近傍で加速エネルギーを得て、フラーレン膜116を構成するフラーレン分子に衝突する。フラーレン分子にフラーレンの正イオンが衝突することでフラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の六員環の開口部が大きくなる。従って、フラーレン分子に衝突するアルカリ金属イオンはフラーレン分子のケージの中に容易に入りこむため、内包フラーレンの形成効率が高くなる。

#### 【0049】

また、フラーレン蒸着手段による堆積基板上へのフラーレン膜の形成と、内包イオン、衝突イオンのフラーレン膜への照射による内包フラーレンの形成を同時に行わずに、フラーレン蒸着手段とプラズマ形成手段のプロセス制御を同期させ、フラーレン蒸着とプラズマ照射を交互に繰り返すことで内包フラーレンを形成することも可能である。

#### 【0050】

フラーレン蒸着とプラズマ照射を同時に行う場合、あるいは、交互に行う場合のいずれの場合でも、フラーレンの極めて薄い層に対しプラズマ照射が行われるので、形成された内包フラーレン膜は、表面だけでなく堆積基板に近い領域まで、膜の厚さ方向にほぼ均一に内包フラーレンが形成されるので、さらに、内包フラーレンの形成効率を向上できる。

#### 【0051】

(本発明の材料膜の製造装置の第七実施例)

図7は、本発明の材料膜の製造装置の第七実施例に係る断面図である。第七実施例は、カーボンナノチューブ膜にアルカリ金属イオンを注入してアルカリ金属内包ナノチューブを形成する原子内包ナノチューブの製造装置である。

#### 【0052】

製造装置は、メインチャンバー121、電磁コイル132、アルカリ金属プラズマ形成手段、電子温度制御電極127、フラーレン導入手段、堆積基板133、バイアス電圧印加手段135とから構成される。メインチャンバー121は、真空ポンプ136により約 $10^{-4}$ Paの真空度に排気している。アルカリ金属プラズマ形成手段は、加熱フィラメント122、ホットプレート123、アルカリ金属蒸発用オーブン124、アルカリ金属蒸気導

入管 1 2 5 とから構成されている。蒸発用オーブン 1 2 4 で発生させたアルカリ金属蒸気をアルカリ金属蒸気導入管 1 2 5 からホットプレート 1 2 3 上に噴射すると、高温のホットプレートから放出された熱電子がアルカリ金属原子に電離エネルギーを与えるので、アルカリ金属イオンと電子とからなるプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル 1 3 2 により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー 1 2 1 内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート 1 2 3 から堆積基板 1 3 3 に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0053】

プラズマ流は、最初に、電子温度制御電極 1 2 7 を通過する。電子温度制御電極 1 2 7 には、電子温度制御電源 1 2 8 により 10V 以上の正のバイアス電圧が印加されている。電子温度制御電極 1 2 7 は、メッシュ状の導電体からなる電極である。メッシュを構成する導線の間隔は、比較的広い間隔とする。これは、電子温度制御電極 1 2 7 の目的が、プラズマを構成する電子を加速して電子温度を高くするのが目的であるが、メッシュの間隔が狭すぎると、プラズマを構成する正のアルカリ金属イオンが、電極 1 2 7 から斥力を受けてメッシュを通過できなくなるからである。メッシュの間隔は、磁場の強度が例えば 0.3T である場合に、Li イオン、Na イオン、K イオンのラーモア半径が、それぞれ 0.56mm、1.0mm、1.3mm であるため、5mm 以上が好ましい。また、電子に 10eV 以上のエネルギーを効率よく与えるためには、メッシュ間隔は 2cm 以下が好ましい。メッシュ間隔が、5mm 以上、かつ 2cm 以下であれば、多数の電子に効率よく 10eV 以上のエネルギーを与え、かつ、アルカリ金属イオンを効率よく通過させることが可能になる。また、メッシュ間隔が比較的広いので、10eV 未満のエネルギーを持つ電子も電極 7 を通過する。

#### 【0054】

次に、プラズマ流は、フラーレン昇華用オーブン 1 2 9、再昇華用円筒 1 3 0 からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒 1 3 0 において、フラーレン昇華用オーブン 1 2 9 から昇華した  $C_{60}$  などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV 以上の高いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子がはじき出され  $C_{60}$  の正イオンになる。一方、10eV 未満の低いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子が付着して  $C_{60}$  の負イオンが発生する。その結果、プラズマ流はアルカリ金属の正イオン、フラーレンの正イオン、フラーレンの負イオン、及び残留電子が混在するプラズマ流 1 3 1 となる。

#### 【0055】

プラズマ流が照射される堆積基板 1 3 3 上には、予め、レーザ蒸発法やアーク放電法などの方法により、カーボンナノチューブ膜 1 3 4 を堆積している。プラズマ流 1 3 1 をナノチューブ膜 1 3 4 に照射し、バイアス電源 1 3 5 により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の正の荷電粒子であるアルカリ金属イオンとフラーレンの正イオンが堆積基板 1 3 3 近傍で加速エネルギーを得て、ナノチューブ膜 1 3 4 に衝突する。筒状のナノチューブにフラーレンの正イオンが衝突することでナノチューブの筒状体が大きく変形し、筒状体を構成する六員環の開口部が大きくなる。従って、ナノチューブに衝突するアルカリ金属イオンは筒状体の中に容易に入りこむため、原子内包ナノチューブの形成効率が高くなる。

#### 【0056】

本発明の製造装置の第七実施例の応用は原子内包ナノチューブに限定されない。分子内包ナノチューブを形成する場合であっても、内包する分子がイオン化する場合には、分子内包ナノチューブの製造に関しても、本発明の製造方法を適用することが可能である。

#### 【0057】

(本発明の材料膜の製造装置の第八実施例)

本発明の材料膜の製造方法は、イオン化が可能な原子や分子を材料膜に内包する場合だけでなく、イオン化するのが困難な分子をナノチューブに内包する分子内包ナノチューブの製造方法に適用することも可能である。図 8 は、本発明の材料膜の製造装置の第八実施例に係る断面図である。第八実施例は、カーボンナノチューブ膜に TTF などの分子を内包して TTF 内包ナノチューブを形成する分子内包ナノチューブの製造装置である。



#### 【0058】

製造装置は、メインチャンバー141、電磁コイル150、プラズマ発生手段、電子温度制御電極145、フラーレン導入手段、内包分子蒸着手段、堆積基板151、バイアス電圧印加手段153とから構成される。メインチャンバー141は、真空ポンプ156により約 $10^{-4}$ Paの真空度に排気している。プラズマ発生手段は、加熱フィラメント142とホットプレート143とから構成される。高温のホットプレート143から熱電子が放出され、熱電子プラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル150により形成された均一磁場に沿ってメインチャンバー141内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート143から堆積基板151に向かって流れるプラズマ流となる。

#### 【0059】

プラズマ流は、最初に、電子温度制御電極145を通過する。電子温度制御電極145には、電子温度制御電源146により10V以上の正のバイアス電圧が印加されていて、電子温度制御電極145を通過した電子は、10eV以上の高いエネルギーを持つ電子になる。

#### 【0060】

次に、プラズマ流は、フラーレン昇華用オーブン147、再昇華用円筒148からなるフラーレン導入手段を通過する。再昇華円筒148において、フラーレン昇華用オーブン147から昇華した $C_{60}$ などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、10eV以上の高いエネルギーを持つ電子が衝突したフラーレンは電子がはじき出され $C_{60}$ の正イオンになる。その結果、プラズマ流はフラーレンの正イオン、電子が混在するプラズマ流149となる。

#### 【0061】

プラズマ流が照射される堆積基板151上には、予め、レーザ蒸発法やアーク放電法などの方法により、カーボンナノチューブ膜152を堆積している。プラズマ流149をナノチューブ膜152に照射し、バイアス電源153により、負のバイアス電圧を導電性の堆積基板に印加すると、プラズマ中の正の荷電粒子であるフラーレンの正イオンが堆積基板151近傍で加速エネルギーを得て、ナノチューブ膜152に衝突する。筒状のナノチューブにフラーレンの正イオンが衝突することでナノチューブの筒状体が大きく変形し、筒状体を構成する六員環の開口部が大きくなる。

#### 【0062】

内包分子蒸着手段は、内包分子昇華用オーブン154と内包分子ガス導入管155とから構成される。内包分子ガス導入管155は、堆積基板152の近傍に配置される。フラーレンの正イオンが堆積基板155上に堆積したナノチューブ膜151に衝突して、ナノチューブの筒状体が大きく変形した時に内包分子ガスがナノチューブ膜151の近くに存在しランダムな運動をしていると、ナノチューブ膜151の内部に内包分子が入りこむ確率が極めて高くなる。従って、原子内包ナノチューブの形成効率が高くなる。

#### 【0063】

また、第八実施例では、電子温度制御電極を用いて、高温の電子をフラーレンに衝突させ、フラーレンの正イオンを形成し、該フラーレンの正イオンを衝突イオンとして堆積基板上のナノチューブ膜に衝突させているが、電子温度制御電極を用いずに、10eV以下のエネルギーを持つ電子をフラーレンに衝突させ、フラーレンの負イオンを形成し、該フラーレンの負イオンを衝突イオンとして堆積基板上のナノチューブ膜に衝突させることも可能である。この場合は、堆積基板には正のバイアス電圧を印加する。

#### 【0064】

第八実施例では、TTFを内包するナノチューブの製造方法について説明したが、他の内包分子、例えば、TDAE、TMTSF、Pentacene、Tetracene、Anthracene、TCNQ、 $F_4$ TCNQなどの分子をナノチューブに内包する場合についても、本発明の材料膜の製造方法を用いることが可能なことは明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0065】

【図1】本発明の材料膜の製造装置の第一実施例の断面図である。

【図 2】 本発明の材料膜の製造装置の第二実施例の断面図である。

【図 3】 本発明の材料膜の製造装置の第三実施例の断面図である。

【図 4】 本発明の材料膜の製造装置の第四実施例の断面図である。

【図 5】 本発明の材料膜の製造装置の第五実施例の断面図である。

【図 6】 本発明の材料膜の製造装置の第六実施例の断面図である。

【図 7】 本発明の材料膜の製造装置の第七実施例の断面図である。

【図 8】 本発明の材料膜の製造装置の第八実施例の断面図である。

【図 9】 本発明の背景技術によるイオン注入装置の断面図である。

【図 10】 内包フラーレン、空のフラーレン、及び、イオンの大きさを説明する図である。

【図 11】 従来の材料膜の製造方法による内包イオンとフラーレンの衝突を説明する図である。

【図 12】 本発明の材料膜の製造方法による内包イオン、衝突イオンとフラーレンの衝突を説明する図である。

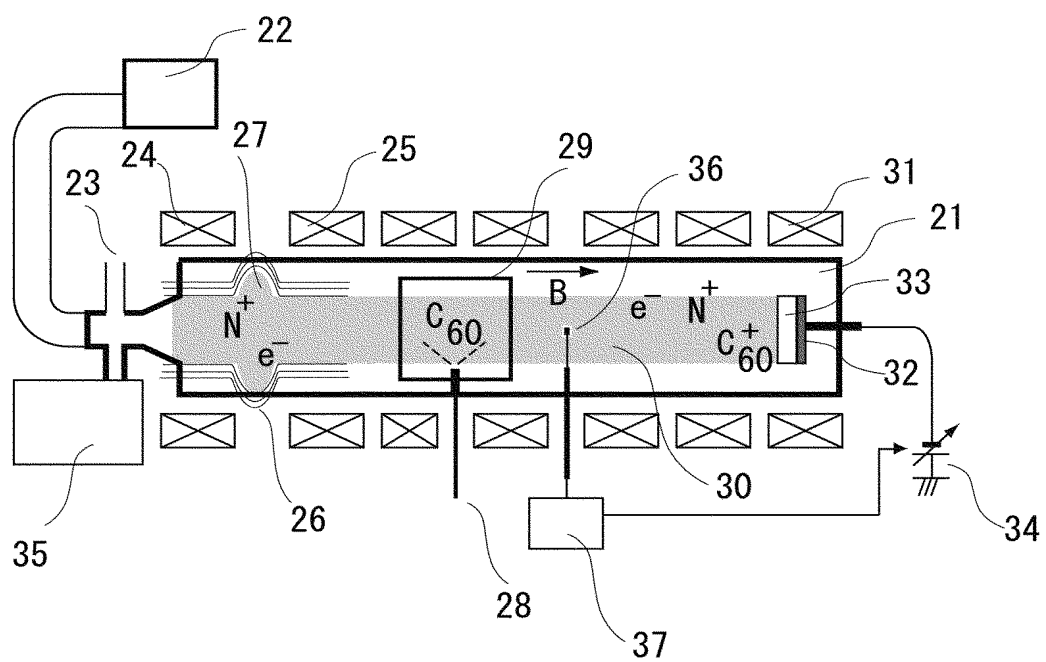
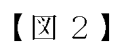
【図 13】 本発明の材料膜の製造方法による内包分子、衝突イオンとカーボンナノチューブの衝突を説明する図である。

#### 【符号の説明】

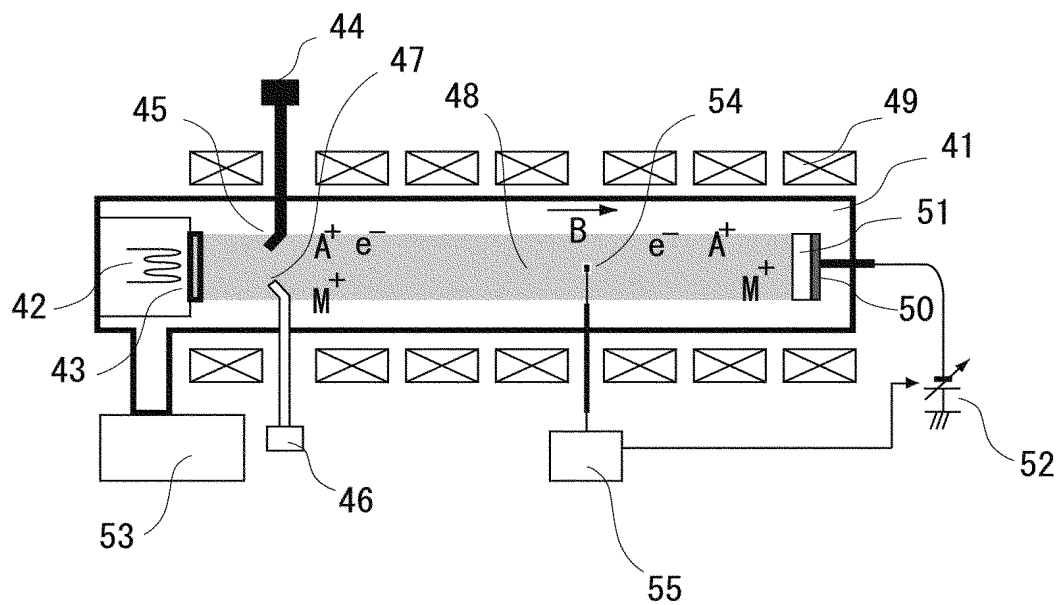
##### 【0066】

- 1、21、41、61、81、101、121、141、201 真空容器
- 2、42、102、122、142、202 加熱フィラメント
- 3、43、103、123、143、203 ホットプレート
- 4、44、104、124、204 内包原子蒸発用オープン
- 5、23、45、62、82、105、125、205 内包原子ガス導入管
- 6、106、126、206 アルカリ金属プラズマ
- 144 電子プラズマ
- 7、107、127、145 電子温度制御電極
- 8、108、128、146 電子温度制御電源
- 9、28、66、109、113、129、147 フラーレン昇華用オープン
- 114 フラーレンガス導入管
- 10、29、67、110、130、148 再昇華用円筒
- 11、111、131 アルカリ金属・フラーレンプラズマ
- 149 フラーレンプラズマ
- 12、24、25、31、49、69、87、112、132、150、207 電磁コイル
- 13、32、50、70、88、115、133、151、208 堆積基板
- 14、33、51、71、89、116、209 フラーレン膜
- 134、152 カーボンナノチューブ膜
- 15、34、52、72、90、117、135、153、210 バイアス電圧印加用電源
- 154 内包分子昇華用オープン
- 155 内包分子ガス導入管
- 16、35、53、73、91、118、136、156、213 真空ポンプ
- 17、36、54、74、92、119、137、157、211 ラングミュアプローブ
- 18、37、55、75、93、120、138、158、212 プローブ電流測定装置
- 22 マイクロ波発信器
- 26 磁力線
- 27 ECRプラズマ
- 30 窒素原子・フラーレンプラズマ

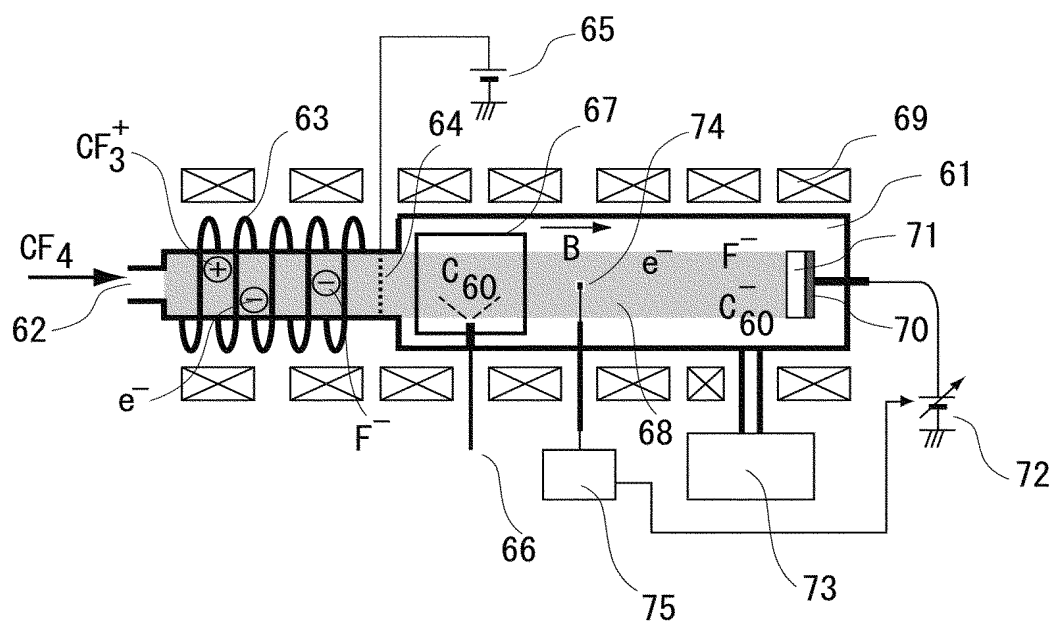
- 4 6 衝突原子蒸発用オーブン
- 4 7 衝突原子ガス導入管
- 4 8 アルカリ金属・衝突原子・フラーレンプラズマ
- 6 3、8 3 高周波誘導コイル
- 6 4、8 4 不要イオン除去用電極
- 6 5、8 5 不要イオン除去用電源
- 6 8、8 6 内包ガス原子・フラーレンプラズマ



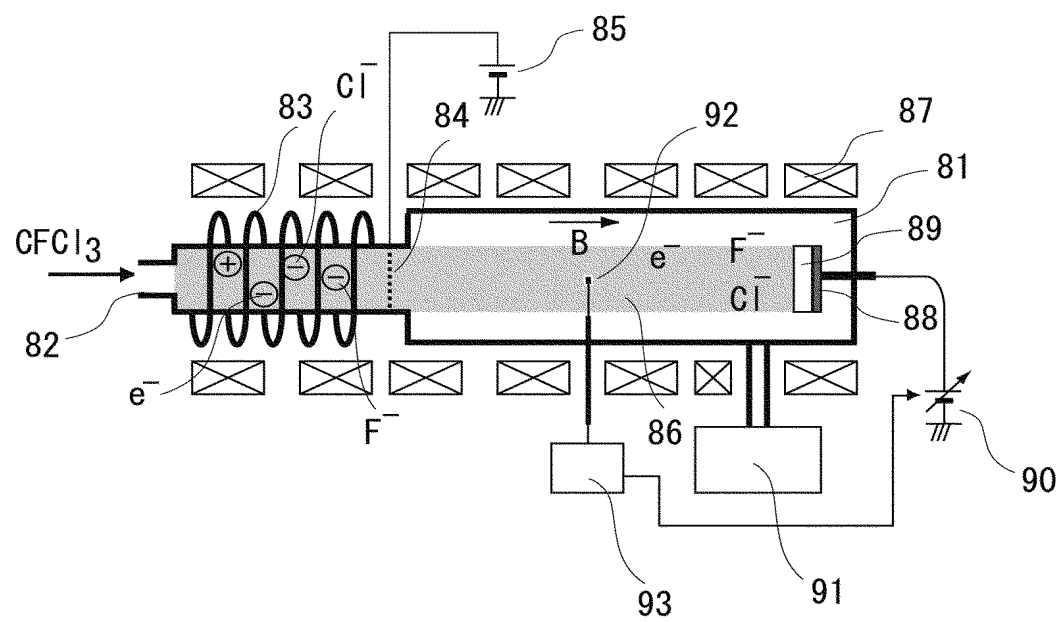
【図 3】



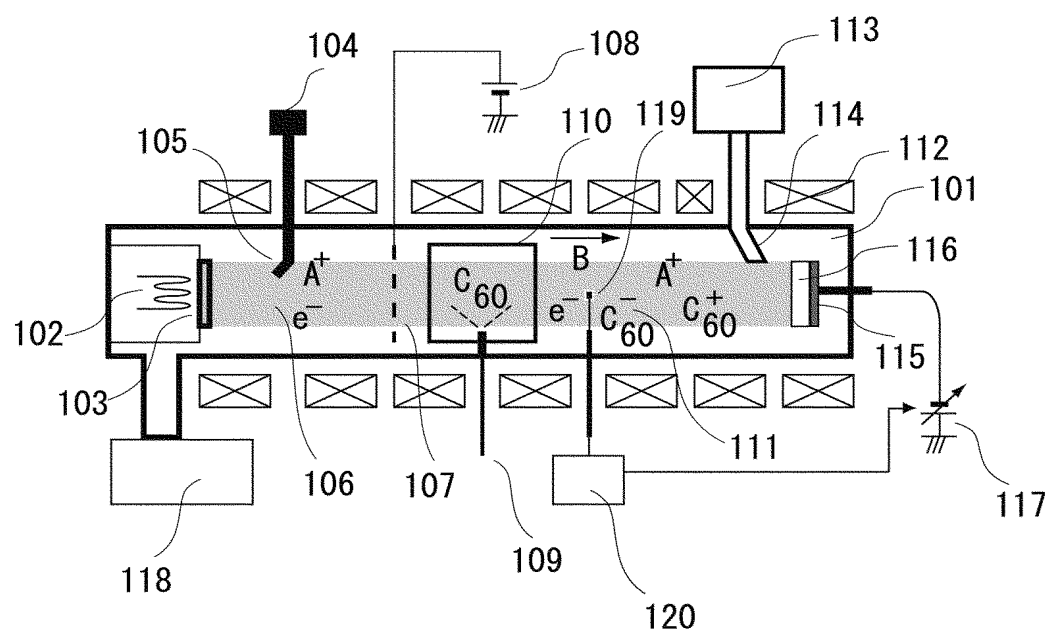
【図 4】



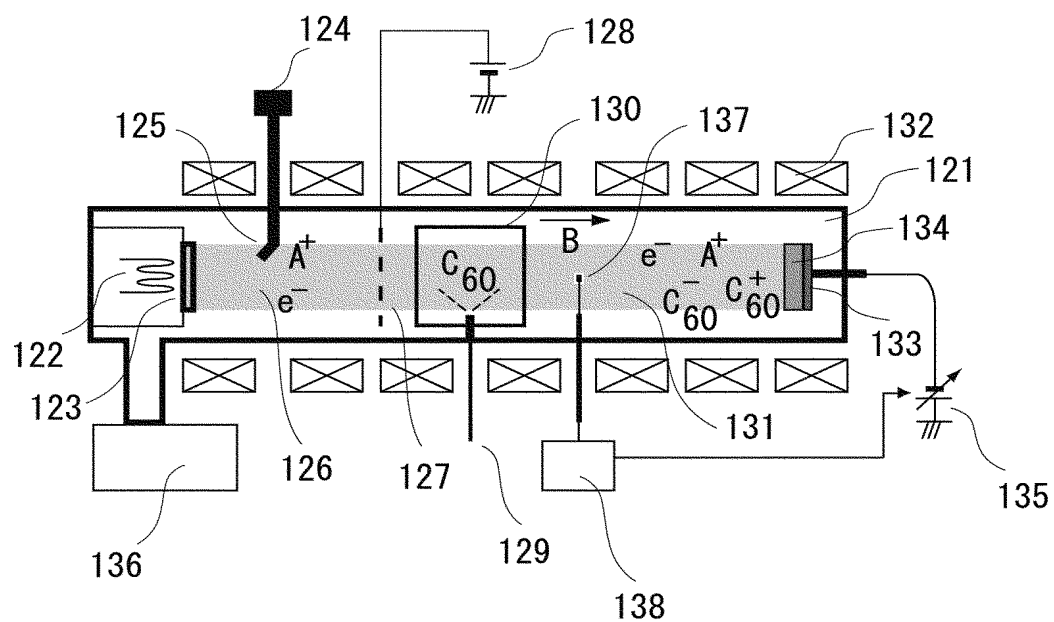
【図 5】



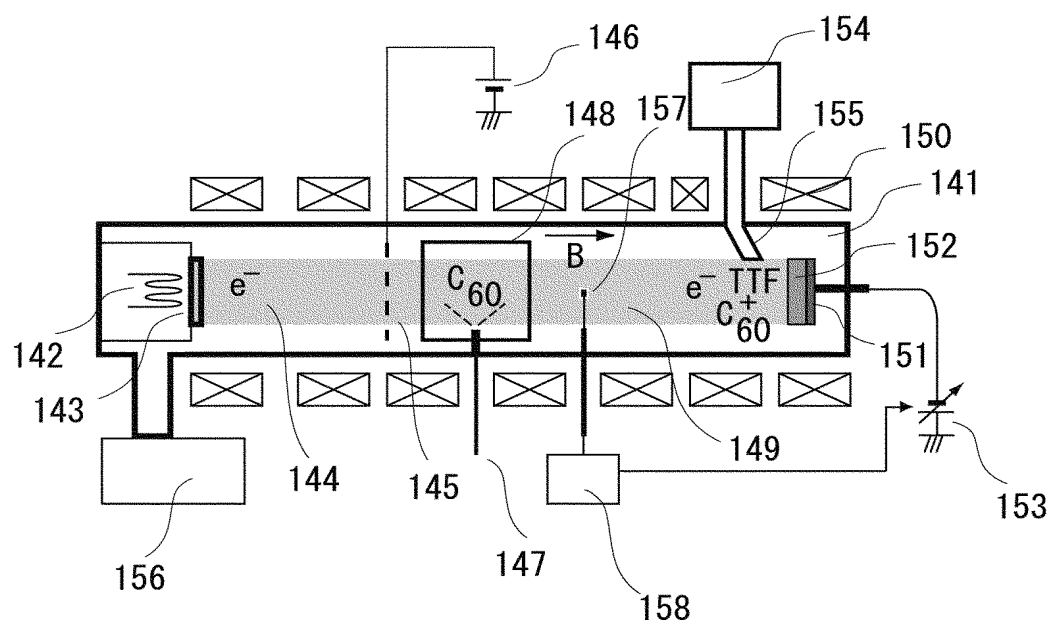
【図 6】

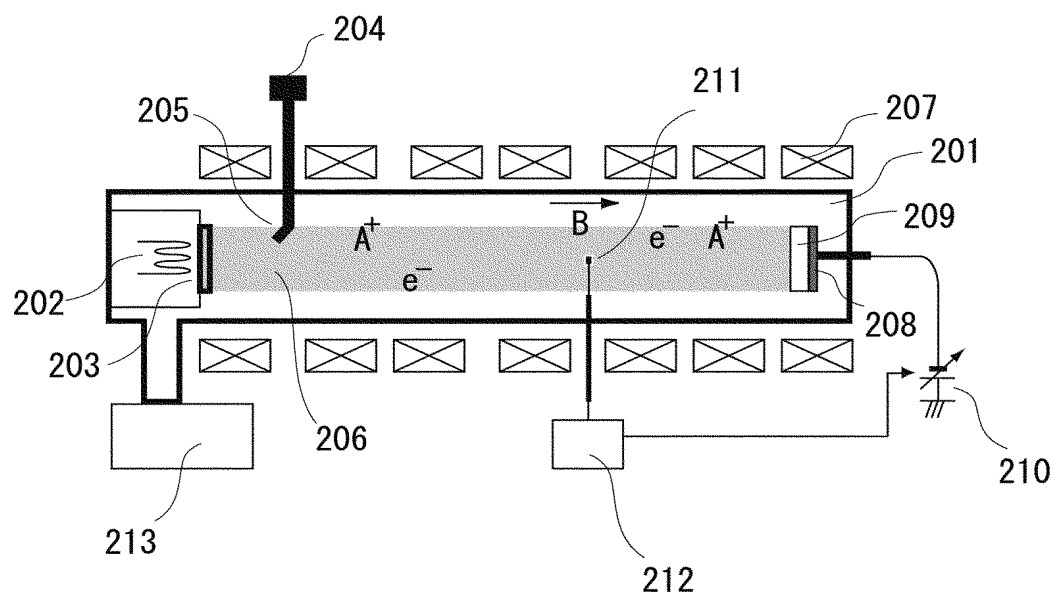


【図 7】



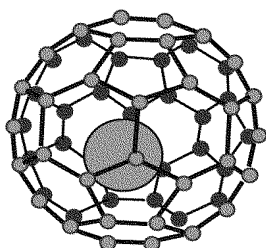
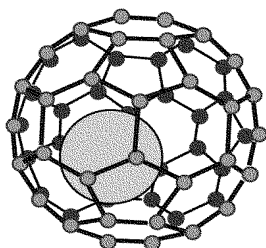
【図 8】



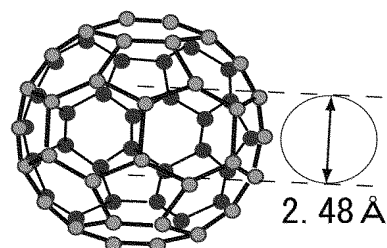




内包フラーレン

 $\text{Na@C}_{60}$  $\text{K@C}_{60}$ 

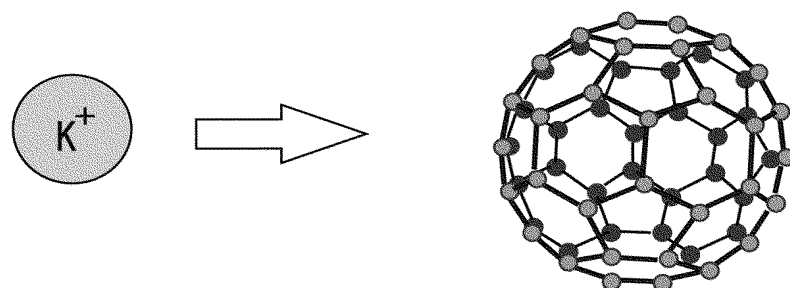
空のフラーレン

 $\text{C}_{60}$ 

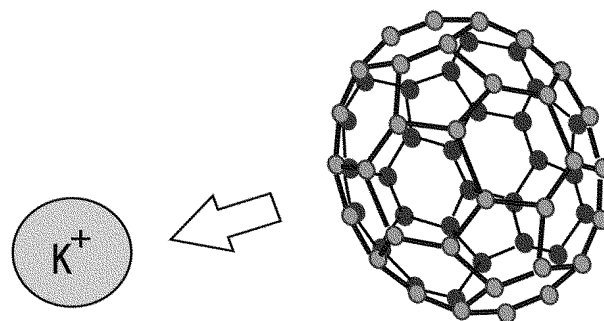
イオンの直径

イオン	直径		イオン	直径	
$\text{Li}^+$	1.18 Å		$\text{Fr}^+$	3.60 Å	
$\text{Na}^+$	2.04 Å		$\text{Cl}^-$	3.62 Å	
$\text{K}^+$	2.76 Å		$\text{Br}^-$	3.92 Å	
$\text{N}^+$	2.92 Å		$\text{I}^-$	4.40 Å	
$\text{F}^-$	2.66 Å				
$\text{Cs}^+$	3.40 Å				

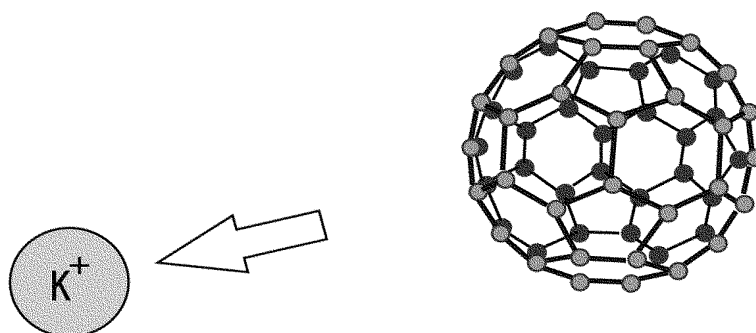
(a)

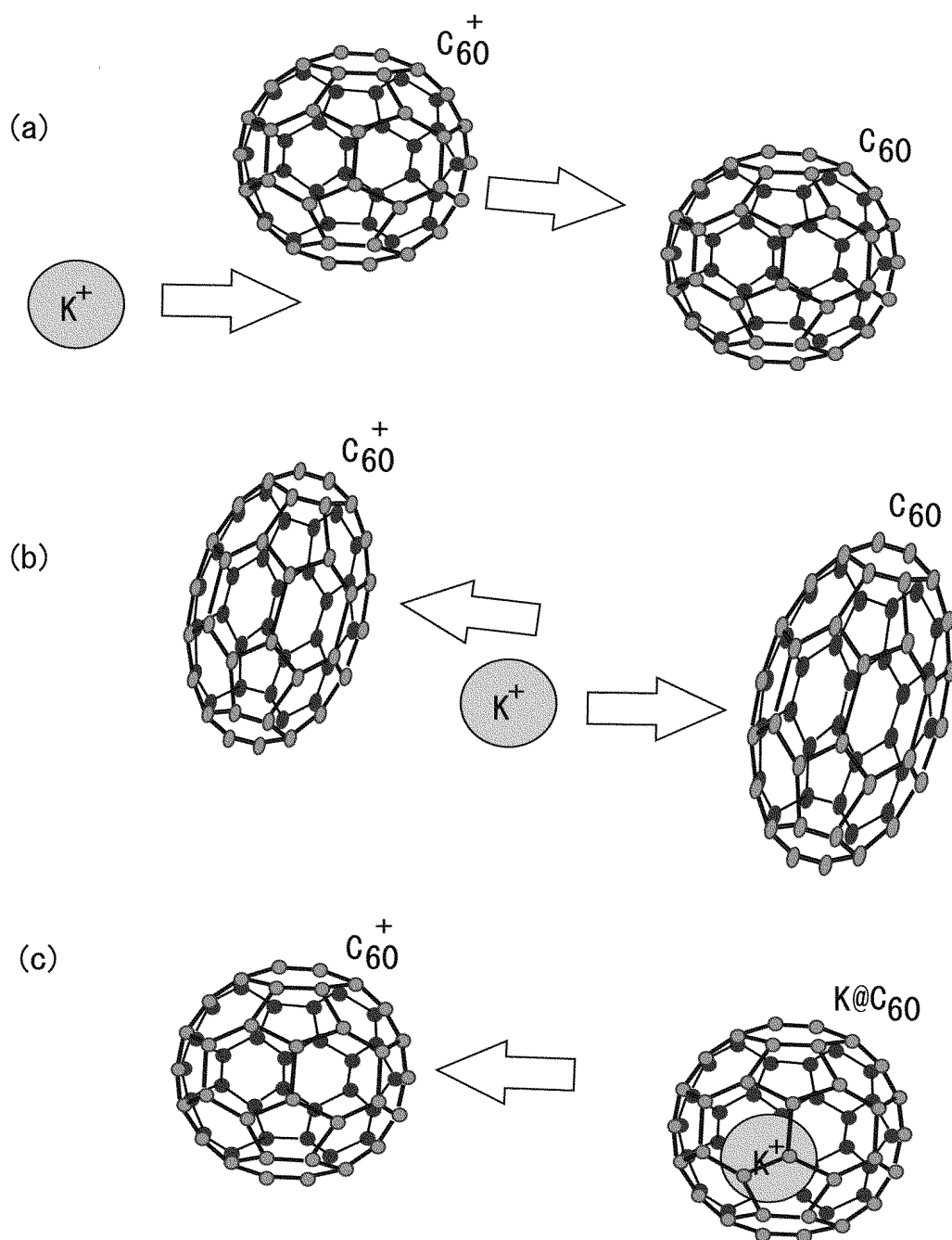


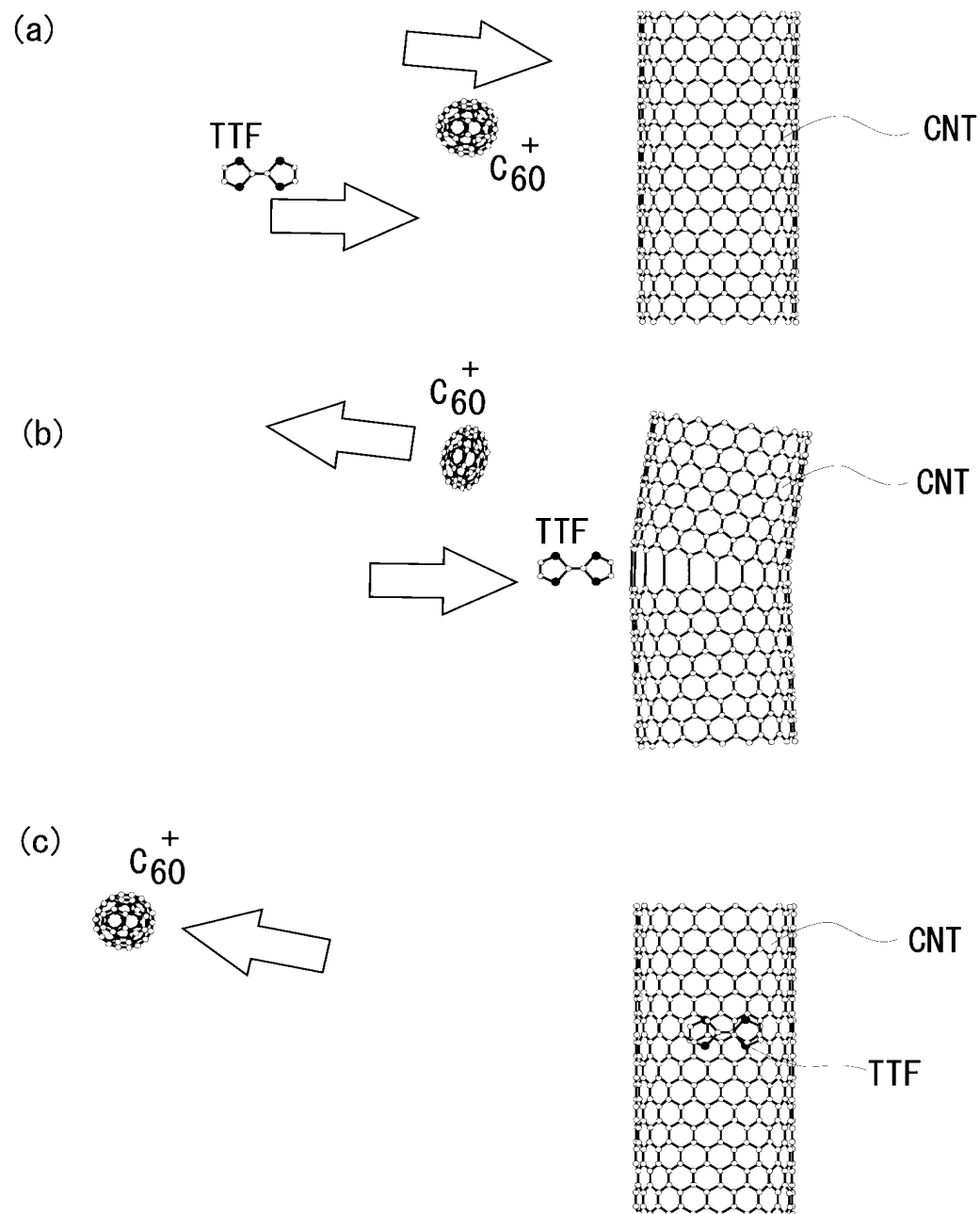
(b)



(c)







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内包フラーレンなどの材料膜の形成方法として、真空容器中で、空のフラーレン膜に対し内包原子をイオン化した内包イオンプラズマを照射して、フラーレンのケージ内に内包フラーレンを導入するイオン注入法がある。この方法では、フラーレンの六員環平均直径よりもイオン直径が大きな原子を内包する内包フラーレンを形成する場合、内包フラーレンの形成効率が低いという問題があった。

【解決手段】 内包イオンの照射と同時に、直径と質量が大きいイオンをフラーレン膜に照射することにした。質量が大きいイオンがフラーレン分子に衝突するため、フラーレン分子が大きく変形し、フラーレン分子の開口部が大きくなる。従って、内包イオンがフラーレン分子のケージの中に入り、内包フラーレンが形成される確率が高くなる。

【選択図】

図 1 2

## 出願人履歴

5 0 2 3 4 4 1 7 8

20020920

新規登録

宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の 3  
株式会社 イデアルスター